

---

(19) KOREAN INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE

---

## KOREAN PATENT ABSTRACTS

(11)Publication number: 1020030095987 A  
(43)Date of publication of application:  
24.12.2003

---

(21)Application number: 1020030034592  
(22)Date of filing: 30.05.2003  
(30)Priority: 14.06.2002 1

(71)Applicant: JAPAN ENERGY DENSHI  
ZAIROYO KABUSHIKI KAISHA  
(72)Inventor: KAIMAI TAKASHI  
TAKAHASHI HITOSHI

(51)Int. Cl C10M 101/02

---

(54) REFRIGERATOR OIL COMPOSITION

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide a refrigerator oil composition which hardly forms sludge at the delivery valve of a compressor even when being used for a long period of time and can suppress abrasion at a sliding part, enabling a refrigerator to stably operate for a long period of time. CONSTITUTION: The refrigerator oil composition is characterized as follows: the fractions of  $\leq 300^{\circ}\text{C}$  boiling point and  $\geq 500^{\circ}\text{C}$  boiling point are 5–30 wt.% and 5–35 wt.%, respectively, according to a gas chromatographic distillation test; 20% distillation temperature is  $\geq 250^{\circ}\text{C}$  according to the same test; %Cp by an n–d–M ring analysis is  $\geq 35\%$ ; a nitrogen content is  $\leq 10$  ppm; a pour point is  $\leq -20^{\circ}\text{C}$  and a kinetic viscosity at  $40^{\circ}\text{C}$  is 7–150 mm<sup>2</sup>/s.

copyright KIPO & JPO 2004

## Legal Status

Date of request for an examination (20080430)  
Notification date of refusal decision (00000000)  
Final disposal of an application (application)  
Date of final disposal of an application (00000000)  
Patent registration number ( )  
Date of registration (00000000)  
Number of opposition against the grant of a patent ( )  
Date of opposition against the grant of a patent (00000000)  
Number of trial against decision to refuse ( )  
Date of requesting trial against decision to refuse ( )  
Date of extinction of right ( )

공개특허공보 제10-2003-0095987호(2003.12.24.) 1부.

특2003-0095987

(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>  
C10M 101/02

(11) 공개번호 특2003-0095987  
(43) 공개일자 2003년12월24일

(21) 출원번호	10-2003-0034592
(22) 출원일자	2003년05월30일
(30) 우선권 주장	JP-P-2002-00174113 2002년06월14일 일본(JP)
(71) 출원인	자판에나지 덴사자이로 가부시키가이샤 일본국 도쿄도 미나토구 도리노온 2조메 10-1
(72) 발명자	카이마이타카시 일본국사이따마켄도다시니조미나미3-17-35가부시키가이샤자판에나지나미 타카하시히도시
(74) 대리인	일본국사이따마켄도다시니조미나미3-17-35가부시키가이샤자판에나지나미 이돈상
심사청구 : 없음	
(54) 냉동기유 조성물	

요약

장기간 사용하더라도 컴프레서의 토출변에 슬러지가 거의 생성되지 않고, 더구나 점동부의 마모도 억제할 수 있고, 장기에 걸쳐 안정적으로 냉동기유 운전할 수 있는 냉동기유 조성물을 제공한다

가스크로마토그래피법 증류시험방법에 의해 비점 300℃ 이하의 유분(溜分) 5 ~ 30 중량%, 및 동 방법에 의한 비점 500℃ 이상의 유분을 5 ~ 35 중량%로, 또한 동 방법에 의한 20% 유출온도가 250℃ 이상, n-d-M 판 분석에 있어서 %C<sub>9</sub>가 35%이상, 질소분이 10ppm이하, 유동점이 -20℃ 이하 및 40℃ 에 있어서 동점도가 7-150mPa/s로 되는 냉동기유 조성물

색인어

윤활유 조성물

영세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술

본 발명은, 냉동기유 조성물에 관하고, 특히 탄소수 3또는 4의 탄화수소 냉매를 이용하는 냉동기의 냉동기유 조성물에 관한다.

냉동기는, 컴프레서, 응축기, 팽창기구(예를 들면 팽창밸브), 증발기 등으로부터 되는 휘발성이 높은 냉매가 증발할 때에 주위로부터 증발열을 빼앗는 성질을 이용해 냉각을 행하고 냉장고, 냉동고, 공조(空調), 쇼케이스, 청량음료나 아이스크림 등의 자동판매기 등에 이용되고 있다. 또, 공조나 자동판매기 등으로는 응축할 때에 생기는 열을 이용해 난방을 행하거나, 음료나 식품을 가열 보지 하는 것에도 이용되고 있다.

종래, 상기 냉매로서는 트리클로로플루오로메탄(R11), 디클로로디플루오로메탄(R12), 클로로디플루오로메탄(R22)등의 염소를 함유하는 할로탄화수소(CFC 또는 HCFC)가 사용되고 있다. 그러나, 이러한 CFC 또는 HCFC는 오존층을 파괴하는 환경문제를 일으키므로, 국제적으로 그 생산 및 사용이 규제되고, 현재는, 염소를 함유하지 않는, 예를 들어, 디플루오로메탄(R32), 테트라플루오로메탄(R134 또는 R134a), 디플루오로메탄(R152 또는 R152a)등의 비염소계 할로탄화수소(HFC)로 변환시키고 있다. 그러나, 이러한 HFC는, 오존층을 파괴하지는 않지만, 지구온난화능(地球温暖化能)이 높기 때문에 지구 환경보호의 장기적인 관점에서 문제를 안고 있다고 헌법(懸念)되고 있다

그래서, 탄소수1~5점도의 저분자량의 탄화수소나 암오니아등은 오존층을 파괴하는 일이 없고, 지구온난화능도 상기의 염소계 또는 비염소계 할로탄화수소에 비교하여 아주 낮기 때문에, 환경에 좋은 냉매로써 주목되고 있다.

이러한 화합물은, 냉매로써 증래에 주류이지는 않았지만 오래 전부터 사용되었던 실적도 있다.

이 탄화수소로부터 되는 냉매의 유효제로써는, 예를 들어 나프텐계 또는 파라핀계의 광물유, 알킬벤젠유, 에테르유, 에스테르유, 불소유등의 합성유가 제시되어 있다(특개평10-130685호 공보). 이러한 유효제 중에서도, 합성유는 일반적으로 고가이기 때문에, 저렴한 가격으로 입수할 수 있는 광물유가 실용적인 관점에서 기대되고 있다. 그래서, 본 출원인은, 저 분자량의 탄화수소 냉매와의 상용성이 뛰어나고, 그 위에 유효성, 안정성에도 뛰어난 냉동기유로써, 40℃에 있어서 동점도가 5~150mPa/s, 유동점이 -25℃이하, 점도 지수가 50이상 및 n-d-M 환분석에 의한  $\%C_p$ 가 50이상 및  $\%C_n$ 가 12이하, 질소분 10ppm 이하, 유황분이 0.02~0.3% 및 요소가가 10gI<sub>2</sub>/100g이하인 광물유를 주성분으로 하는 유효유를 제안 하였다(국제특허공개 2000/60031호 공보).

#### 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

그렇지만, 상기 유효유라도, 장기 사용하면 컴프레서 토출변에 슬러지가 생성하고, 또 점등부가 마모하여 운전이 지장을 주는 문제가 판명되었다. 본 발명은 이러한 문제를 해결한 것으로, 본 발명의 목적은 장기 사용하여도 컴프레서 토출변에 슬러지가 생성하지 않고, 그 위에 점등부의 마모도 억제되고, 장기에 걸쳐 효율을 저하시키지 않고 안정적으로 냉동기를 운전할 수 있는 냉동기유 조성물을 제공하는 것에 있다.

#### 발명의 구성 및 작용

본 발명은, 가스크로브 종류 시험 방법에 의한 비점 300℃이하의 유분 5-30중량%, 동 방법에 의한 비점 500℃이상의 유분 5-35 중량%이고, 또한 동 방법에 의한 20% 유출온도가 250℃이상, n-d-M 환분석에 있어서  $\%C_p$ 가 35%이상, 질소분이 10ppm이하, 유동점이 -20℃이하 및 40℃에 있어서 동점도가 7-150mPa/s인 냉동기유 조성물이고, 탄화수소를, 바람직하게는, 탄소수3 또는 4의 탄화수소를 냉매로써 사용하는 냉동기의 유효유 조성물에 관한 것이다.

#### <발명의 실시형태>

본 발명의 냉동기유 조성물은, 가스크로브 종류 시험 방법에 의한 비점 300℃ 이하의 유분을 5-30 중량%, 및 동 방법에 의한 비점 500℃이상의 유분을 5 -35 중량%포함, 또한 20% 유출온도가 250℃이상이다. 즉, 비점 300℃이하의 저비점유분과 비점 500℃이상의 고비점유분을 비교적 많이 함유하고, 400℃ 근방의 중간 유분이 증래와 비교해서 소량으로 되도록 한 것이다. 이와 같이 저비점 유분과 고비점 유분을 밸런스 좋게 함유시키는 것으로, 유효성이 뛰어나고 동시에, 슬러지의 생성을 억제할 수 있다.

또, 가스크로브 종류 시험 방법이란, JIS K2254의 (가스크로마토그래피법 종류 시험 방법)에 의한 방법이다.

또, 본 발명의 냉동기유 조성물은, n-d-M 환분석에 의한  $\%C_p$ 가 35%이상이다. 유효유는, 쇄상탄화수소가 많이 포함할 수록, 바꾸어 말하면,  $\%C_p$ 의 값이 큰 광물유를 사용할수록 유효성이 높아지므로, 유효성이 모자라는 저분자량의 탄화수소 냉매에 의해 희석되어도 충분한 유효성을 보지 할 수 있고, 축수(軸受)의 마모나 탄흔적 등이 생기기 어렵게 된다. 또,  $\%C_n$ 의 값은 점도 지수에 크게 영향을 주고, 이 것이 커지면 점도 지수가 낮아지게 되므로, 12이하로 하는 것이 바람직하다.

또, 이  $\%C_p$  및  $\%C_n$ 는, ASTM D3238에 기정된 n-d-M 환분석 방법에 의해 구해진 것이다.

냉동기유 조성물에 포함된 질소분은 유효유의 특성에 영향을 미친다. 질소분은, 10ppm을 넘으면 슬러지를 발생시키기 쉬움과 동시에, 색상안정성이 나빠지게 되므로, 10ppm 이하 인 것이 바람직하다. 한편, 황분은, 부식성에 영향을 미치지만, 적으면 유효성을 저하시키므로, 소량 존재하는 편이 바람직하고, 0.01~0.3%, 보다 바람직하게는 0.01~0.1% 함유시키면 좋다.

본 발명의 냉동기유 조성물은 -20℃이하의 유동점을 가지도록 한다. 유동점이 높으면, 압축기로부터 냉매와 같이 토출된 유효제가 팽창기구 또는 증발기 등으로 유동성이 저하하고, 냉동설비의 저온 부분에, 체류하는 전열 효과의 저하를 초래한다든가, 압축기 내의 유효제 부족에 의한 축수의 마모, 탄자극 등을 일으킬 위험이 있다.

더욱이, 냉동기유 조성물은, 40℃에 있어서 동점도가 7-150mPa/s의 것이다. 그 동점도가 낮으면 압축기에 있어서 절성 및 유효성이 낮아지고, 또 높아지면 유동점이 너무 높아져, 에너지 효율도 저하한다. 보다 바람직하게는 7-100mPa/s 이다. 또, 냉동 사이클에 있어서, 냉동기유는 압축기 토출로 고온이 되고, 팽창기구의 출구에서 저온에 노출되므로, 비교적 넓은 온도 범위에서 사용된다. 따라서, 점도 지수가 높은 쪽이 바람직하며, 점도 지수 50 이상 특히 80 이상이 바람직하다. 일반적으로 장쇄(長鎖)의 쇄상탄화수소가 많이 포함되는 냉동기유는 점도 지수가 높고, 유효성능도 높게 된다.

상기 본 발명의 냉동기유 조성물은, 복수의 성분, 예를 들어, 나프텐계 광유, 알킬벤젠유, 에테르유, 에스테르유, 불소유등의 합성유등 주지의 냉동기유 유효제기유, 또는 비점 범위를 적의 조정한 유효유 유분을 혼합하는 것에 의해 얻을 수 있다. 특히, 원유를 삼압중류 및 감압중류 하여 얻어진 유효유 유분에 대하여, 용제탈락(脫壓), 용제추출, 수소화분해, 수소화탈랍, 용제탈랍, 수소화정제, 황산세정, 백토처리 등의 1중 또는 2중 이상의 정제수단을 적의 조합하여 얻은 비점이 다른 복수의 유분, 예를 들어, 비점 250-430℃의 범위의 저비점 유효유 유분과, 비점 380-600℃의 범위의 고비점 유효유 유분을, 비점 300℃ 이하의 유분과 비점 500℃ 이상의 유분이 상기 소정의 비율로 되도록 적의 혼합하는 것에 의해, 비교적 간편하게 제조할 수 있다.

또, 본 발명의 냉동기유 조성물은 2,6-디-터셔리-부틸-p-크레졸, 4,4-메탈렌-비스-(2,6-디-터셔리-부틸-p-크레졸), p,p'-디-옥틸-디-페닐아민등의 산화방지제, 페닐글리시딜에테르, 알킬글리시딜에테르등의 안정제, 트리크레틸포스페이트, 트리페닐포스페이트등의 극압제(極壓劑), 글리세린모노올레이트, 글리세린모노

올레일에테르, 글리세린모노라우릴에테르등의 유성제(油性劑), 벤조트리아졸등의 금속 불활성화제, 폴리디메칠실록산, 폴리메타크릴아크릴레이트등의 소포제 또는 제포제등을 들 수 있다.

그 외, 주자의 청정 분산제, 점도 지수, 향상제, 방청제, 부식방지제, 유동점 감하시등의 첨가제도 필요에 따라서 배합할 수 있다. 이러한 첨가제는, 종상 본 발명의 유효제에 10중량ppm-10중량%정도 함유되도록 배합된다.

본 발명의 냉동기유 조성물은, R32, R134, R134a, R152, R152a등의 HFC나 탄소수 1-5정도의 저분자량의 탄화수소나 암모니아등의 냉매를 사용한 냉동기에 사용할 수 있지만, 특히, 탄소수3 또는 4의 탄화수소, 예를 들어 프로판, n-부탄, i-부탄, 시클로프로판, 시클로부탄등을 단독 또는 2종이상 적의 조합한 냉매를 사용한 냉동기에 적 알맞다.

#### 실시에

다음으로, 실시예를 나타내, 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.

#### 공시유의조제

원유를 상압증류 및 감압증류 하여 얻어진 유효유 유분을 용제 추출 및 용제 탈랍한 후, 수소화 정제하여 얻어진 수 증류의 비점이 250-430℃의 범위를 가지는 저비점 유효유 유분과, 비점이 380-600℃의 범위를 가지는 고비점 유효유 유분을 얻는다. 또, 이러한 유분 중 일부에 대하여, 질소분율을 조정하기 위하여, 백토 흡착 처리를 행하였다.

이렇게 해서 얻어진 저비점 유효유 유분 및 고비점 유효유 유분, 더욱이, 이러한 백토 흡착 처리유를 사용 하여, 표1에 나타내는 성상을 가지는 공시유를 조제하였다.

[표 1]

공시유	가스크로 증류 시험			n-d-M 판분석 (%Cp)	질소분 (ppm)	유동점 (℃)	동점도 40℃ (mm <sup>2</sup> /s)
	300℃이하 (%)	500℃ 이상 (%)	20%유출온도 (℃)				
실시예1	24	8	295	50	0	-30	11
실시예2	15	20	356	58	0	-20	18
실시예3	9	28	390	64	0	-25	26
실시예4	5	35	460	66	0	-30	105
실시예5	27	5	288	46	5	-30	8
실시예6	24	8	295	50	8	-30	11
비교예1	32	1	270	43	0	-30	7
비교예2	1	40	482	67	0	-30	125
비교예3	32	0	246	41	0	-30	7
비교예4	24	8	295	50	16	-30	11
비교예5	34	0	243	33	0	-30	6
비교예6	9	28	392	66	11	-15	27

#### 공시유의 평가

냉장고용 컴프레서에 표1의 공시유를 220ml 넣고, 냉매로써 이소부탄을 30g사용하여, 다음의 조건으로 내구 테스트를 행하였다.

〈조건〉 토출압력 : 10kg/cm<sup>2</sup>·G, 흡입압력 : 0kg/cm<sup>2</sup>·G, 컴프레서 표면온도(정상) : 100℃, 운전시간 1000시간

내구 테스트 후에 컴프레서를 분해하여, 토출변의 오일 및 접동부의 마모평가를 행하였다. 이 평가는, A : 오일 또는 마모 없음, B : 오일 또는 마모 약간 있음, C : 오일 또는 마모 있음, D : 오일 또는 마모가 많음, 의 4단계로 행하였다. 이 평가 결과를 표2에 나타낸다.

[표 2]

	토출변의 오일	마모
실시예1	A	A
실시예2	A	A
실시예3	A	A
실시예4	A	A
실시예5	A	A
실시예6	A	A

비교예1	C	B
비교예2	C	A
비교예3	C	C
비교예4	D	B
비교예5	D	C
비교예6	D	B

#### 발명의 효과

본 발명의 냉동기유 조성물은, 300℃이하의 저비점 유분과 500℃이상의 고비점 유분을 특정 비율로 함유하고, 또 특정의 유출온도, %Cp, 질소분, 유등점, 등점도를 가지는 것이므로, 냉매의 존재 하에 있어서 안정성, 윤활성에 뛰어나고 동시에, 컴프레서 토출변에서의 슬러지 생성 및 접동부의 마모를 억제할 수 있고, 장기에 걸쳐, 안정적으로 냉동기를 운전할 수 있다고 하는 각별한 효과를 이룬다.

#### (57) 청구의 범위

##### 청구항 1

가스크로브 증류 시험 방법에 의한 비점 300℃ 이하의 유분 5~30 중량%, 및 등 방법에 의한 비점 500℃이상의 유분 5~35 중량%이고, 또한 등 방법에 의한 20%유출온도가 250℃이상, n-d-M 판분석에 있어서 %Cp가 35%이상, 질소분이 10ppm 이하, 유등점이 -20℃이하 및 40℃에 있어서 등점도가 7~150mm<sup>2</sup>/s인 것을 특징으로 하는 냉동기유 조성물

##### 청구항 2

청구항1에 있어서, 냉동기가 탄소수 3또는 4의 탄화수소 냉매를 이용하는 것인 냉동기유 조성물.